

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-217365
(43)Date of publication of application : 31.07.2003

(51)Int.Cl. H01B 13/00
C08J 7/12
H01B 1/06
// H01M 8/02
H01M 8/10
C08L 87:00

(21)Application number : 2002-015985

(22)Date of filing : 24.01.2002

(71)Applicant : TOYOB0 CO LTD

(72)Inventor : KITAMURA KOTA
TAKASE SATOSHI
SAKAGUCHI YOSHIMITSU
NAGAHARA SHIGENORI
HAMAMOTO SHIRO
NAKAO JUNKO

(54) HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE FORMED BODY, HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high polymer solid electrolyte formed body not only showing superior ionic conductivity, but also superior durability such as swell resistance, which can be favorably used in a proton exchange membrane of a fuel cell or the like, and its manufacturing method.

SOLUTION: In regard to the formed body of a polymer composition containing polymer having one or more crosslinked groups in a molecule singularly or as one component, the high polymer solid electrolyte formed body is manufactured by subjecting the crosslinking groups to a crosslinking reaction and introducing an ionic group into the polymer. A high polymer solid electrolyte formed body with superior ionic conductivity and durability can be provided without accompanying deterioration of the ionic conductivity or decomposition of the ionic group due to a crosslinking reaction.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-217365

(P2003-217365A)

(43)公開日 平成15年7月31日(2003.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マイコード*(参考)
H 01 B 13/00		H 01 B 13/00	Z 4 F 0 7 3
C 08 J 7/12	C E Z	C 08 J 7/12	C E Z Z 5 G 3 0 1
H 01 B 1/06		H 01 B 1/06	A 5 H 0 2 6
// H 01 M 8/02		H 01 M 8/02	P
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号	特願2002-15985(P2002-15985)	(71)出願人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成14年1月24日(2002.1.24)	(72)発明者 北村 幸太 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72)発明者 高瀬 敏 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72)発明者 坂口 佳充 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質成形体及び高分子固体電解質膜とそれらの製造方法

(57)【要約】

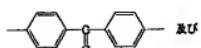
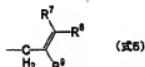
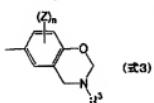
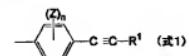
【課題】 優れたイオン伝導性を示すだけでなく、同時に耐膨潤性などの耐久性にも優れ、燃料電池などのプロトン交換膜にも好適に使用することができる高分子固体電解質成形体とその製造方法の提供。

【解決手段】 分子中に1個以上の架橋性基を有するポリマーを単独又は一成分として含むポリマー組成物の成形体において、はじめに該架橋性基を架橋反応させ、続いて該ポリマーにイオン性基を導入して高分子固体電解質成形体を製造する。架橋反応による、イオン伝導性の低下や、イオン性基の分解などを伴わずに、イオン伝導性と耐久性に優れた高分子固体電解質成形体を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に1個以上の架橋性基を有するポリマーを単独又は一成分として含むポリマー組成物の成形体において、はじめに該架橋性基を架橋反応させ、続いて該ポリマーにイオン性基を導入することを特徴とする高分子固体電解質成形体の製造方法。

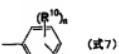
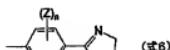
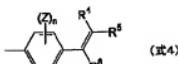
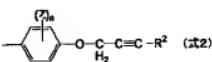
【請求項2】 イオン性基がスルホン酸基又はホスホン酸基であることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質成形体の製造方法。



【請求項3】 架橋性基が、光架橋性基又は熱架橋性基であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれかに記載の高分子固体電解質成形体の製造方法。

【請求項4】 架橋性基が、下記一般式(1)～(7)で表される構造であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の高分子固体電解質成形体の製造方法。

【化1】



(式中、R¹～R⁹は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、炭素数6～20の芳香族基、ハロゲンのいずれかを、R¹⁰は炭素数1～10の炭化水素基を、Zは水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲン、ニトロ基のいずれかを、nは1～4の整数を表す。)

【請求項5】 ポリマーがポリエーテルスルホン又はポリエーテルケトンであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の高分子固体電解質成形体の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至5の方法で得られる高分子固体電解質成形体。

【請求項7】 成形体が膜であることを特徴とする請求項1乃至6に記載の高分子固体電解質成形体の製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載の方法で得られる高分子固体電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐久性及びイオン伝導性に優れた高分子固体電解質成形体及び膜、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例とし

て、水電解槽や燃料電池を挙げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜として高いプロトン伝導率を有すると共に化学的、熱的、電気化学的及び力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとして、主に米デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」を代表例とするバーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、100°Cを超える条件で運転しようとすると、膜の含水率が急激に落ちる他、膜の軟化も顕著となる。このため、メタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下が起こり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水素を燃料として80°C付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎることが燃料電池技術の確立の障壁として指摘されている。

【0003】バーフルオロカーボンスルホン酸膜に代わる電解質膜として、ポリエーテルエーテルケトンやポリエーテルスルホン、ポリスルホンなどのポリマーにスルホン酸基などイオン性基を導入した、いわゆる炭化水素系高分子固体電解質が近年盛んに検討されている。しかしながら、炭化水素系高分子固体電解質はバーフルオロカーボンスルホン酸に比べて水和・膨潤しやすく、高湿度下での耐久性に問題があった。

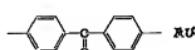
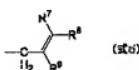
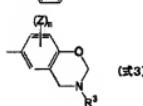
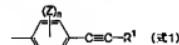
【0004】膨潤を抑制する方策の一つとして、塩基性ポリマーとの混合が行なわれている。これは、高分子固

体電解質中のスルホン酸基を、塩基性ポリマーによって架橋することで膨潤を抑制しようとするものである。例えば、スルホン酸基を有するポリエーテルスルホンやスルホン酸基を有するポリエーテルエーテルケトン(酸性ポリマー)と、ポリベンズイミダゾール(塩基性ポリマー)との混合物(国際公開特許公報WO 99/54389号公報)などが知られている。

【0005】また、特開平6-93114号公報、国際公開特許WO 99/61141号公報、特開2001-522401号公報に記載されているように、イオン性基であるスルホン酸基間を共有結合により架橋することで、膨潤を抑制することも行なわれている。

【0006】上記の方法はいずれも膨潤は抑制できるものの、イオン性基が架橋反応によりイオン性を示さなくなるため、イオン伝導性が低下するという問題点があつた。

【0007】架橋構造を有する高分子固体電解質としてステレン/ジビニルベンゼン共重合体のスルホン化物は、初期の固体高分子形燃料電池に使用されたことで良く知られている。この高分子固体電解質は、ポリマー骨格そのものの耐久性に乏しく燃料電池として満足な性質を示さなかった。特開平2-248434号公報、特開平2-245035号公報には、ルイス酸を触媒としてポリマー中のクロロメチル基を架橋反応させて得られるイオン交換体が記載されている。しかしながら架橋反応に触媒が必要である。よって、ポリマーと触媒を混合して成形体を得る場合には触媒の残りが、ポリマー成形体を触媒で処理する場合には内部で架橋反応が起こりにくいうことが、それぞれ問題であった。



【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、燃料電池などのプロトロン交換膜に好適な、イオン伝導性及び耐久性に優れた、架橋高分子固体電解質成形体、架橋高分子固体電解質膜及びその製造方法を提供することである。

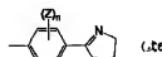
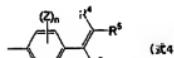
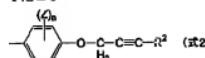
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、銳意研究を重ねた結果、架橋性基を有するポリマーで膜を成形しておき、その膜を架橋処理して架橋膜にした後、ポリマーにイオン性基を導入することで、耐久性とイオン伝導性に優れる架橋高分子固体電解質膜が得られることを見出した。

【0010】すなわち本発明は、(1) 分子中に1個以上の架橋性基を有するポリマーを単独又は一成分として含むポリマー組成物の成形体において、はじめに該架橋性基を架橋反応させ、続いて該ポリマーにイオン性基を導入することを特徴とする高分子固体電解質成形体の製造方法、(2) イオン性基がスルホン酸基又はホスホン酸基であることを特徴とする(1)に記載の高分子固体電解質成形体の製造方法、(3) 架橋性基が、光架橋性基又は熱架橋性基であることを特徴とする(1)又は(2)のいずれかに記載の高分子固体電解質成形体の製造方法、(4) 架橋性基が、下記一般式(1)～(7)で表される構造であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の高分子固体電解質成形体の製造方法。

【0011】

【2】



す。)

(5) ポリマーがポリエーテルスルホン又はポリエーテルケトンであることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の高分子固体電解質成形体の製造方法、(6) (1)～(5)の方法で得られる高分子固体電

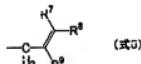
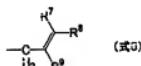
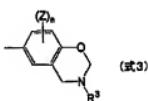
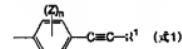
(式中、R¹～R⁹は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、炭素数6～20の芳香族基、ハログンのいずれかを、R¹⁰は炭素数1～10の炭化水素基を、Zは水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハログン、ニトロ基のいずれかを、nは1～4の整数を表す。)

解質成形体、(7) 成形体が膜であることを特徴とする(1)～(6)に記載の高分子固体電解質成形体の製造方法、(8) (7)に記載の方法で得られる高分子固体電解質膜、である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関する詳細な説明をする。架橋性ポリマーの数平均分子量は1,000～1,000,000の間であることが好ましく、5,000～500,000の間であることが物性と加工性のバランスが取れるため好ましい。

【0013】イオン性基はスルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基などのイオンに解離するとのできる基を表す。より好ましくはスルホン酸基又はホスホン酸基である。スルホン酸基はイオン伝導性が高く、ホスホン酸基は高温でもイオン伝導性を示すため、それぞれ好ましい。ポリマー中のイオン性基の量は、0.1～5.0mmol/gであることが好ましく、



(式中、R¹～R³は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、炭素数6～20の芳香族基、ハロゲンのいずれかを、H⁺は水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲン、ニトロ基のいずれかを、nは1～4の整数を表す。)これらのは、ポリマー中の側鎖や末端基として存在することができる。ポリマー中の熱架橋性基の量は、1～1,000mmol/kgであることが好ましく、5～500mmol/gであることがさらに好ましい。またポリマーの末端基として存在するところが好ましい。熱架橋性基は、熱架橋性基を有する化合物を、共重合モノマーや末端停止剤として反応させることでポリマーに導入することができる。

【0017】熱架橋性基の架橋は熱処理によって行なうことができる。熱処理は窒素、アルゴンなどの不活性ガス中で行なうことが好ましい。熱処理の温度は、100～400℃の範囲で行なうことができる。熱処理時間は、1秒～100時間の間で行なうことができる。場合に応じて、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤など公知の任意の重合開始剤を添加してもよい。

【0018】光架橋性基としては、ベンゾフエノン基、α-ジケトン基、アシロイン基、アシロインエーテル

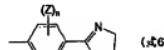
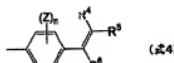
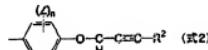
1.0～3.0mmol/gであることがより好ましい。ポリマー中には、共重合や反応によってイオン性基を導入することができる。

【0014】架橋性基としては、熱架橋性基、光架橋性基、反応性基を挙げることができる。これらの架橋性基はポリマー分子中、1個以上あることが必要であり、1～5,000mmol/kgの間にあることが好ましい。これらの架橋性基は、それぞれの反応性に応じた方法で処理することにより架橋することができる。

【0015】熱架橋性基としては、エチレン基、エチニル基などの多重結合や、ベンゾオキサジン基、オキサゾール基などを挙げることができる。これらはメチル基、フェニル基などの置換基を有していてもよい。より好ましくは下記のような基を挙げることができる。

【0016】

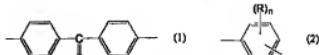
【化3】



基、ベンジルアルキルケタール基、アセトフェノン基、多核キノン類、チオキサンタン基、アシリフオスフィン基、エチレン性不飽和基などを挙げることができる。中でもベンゾフエノン機などの光によりラジカルを発生することができる基と、メチル基やエチル基などの炭化水素基を有する芳香族基などの、ラジカルと反応することができる基との組み合わせが好ましく、例として下記のような基を挙げることができる

【0019】

【化4】



これらの基は、ポリマー中の主鎖、側鎖、末端基として存在することができる。ポリマー中の熱架橋性基の量は、1～5,000mmol/kgであることが好ましく、5～500mmol/gであることがさらに好ましい。このような基は、共重合モノマーや末端停止剤としてポリマー中に導入することができる。またエチレン性不飽和基を用いる場合には、ベンゾフエノン類、α-ジケトン類、アシロイン類、アシロインエーテル

類、ベンジルアルキルケタール類、アセトフェノン類、多核キノン類、チオキサントン類、アシルフオスフィン類などの光重合開始剤を加えておくことが好ましい。

【0020】光架橋性基の架橋は光照射によって行なうことができる。光照射は塩素、アルゴンなどの不活性ガス中で行なうことが好ましい。処理時の温度は、室温～250°Cの範囲で行なうことができる。照射時間は、1秒～100時間の間で行なうことができる。

【0021】反応性基としては、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ハロメチル基、カルボキシル基などを挙げることができる。

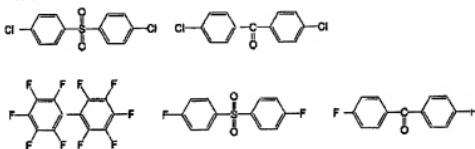
【0022】ポリマーの主鎖は公知の任意のポリマーを用いることができる。ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリスルフィド、ポリフェニレン、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズチアゾール、ポリケトン、ポリスレホンなどが耐久性に優れるため好ましい。中でも、合成の容易さからポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンが好ましい。

【0023】ポリエーテルスルホンやポリエーテルケトンは、電子吸引性基を有する芳香族ジハロゲン化合物と、ビスフェノール化合物を縮合することで得られる。縮合反応は公知の方法で行なうことができる。例えば有

機溶媒中で塩基の存在下加熱することで縮合できる。有機溶媒としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒を挙げができる。中でもN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどが挙げられる。中でも炭酸カリウムが好ましい。ビスフェノール化合物と塩基との反応で生成する水は、トルエンやベンゼンとの共沸で除くことができる。共沸脱水は100～150°Cで行なうことが好ましい。脱水が完了後、縮合反応を行なうことができる。縮合反応は120～300°Cで行なうことができる。反応は塩素、アルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。反応終了後、溶液を水、アセトンなどポリマーが不溶の溶媒に投入することで再沈させることができる。再沈したポリマーは、公知の方法で精製することができる。

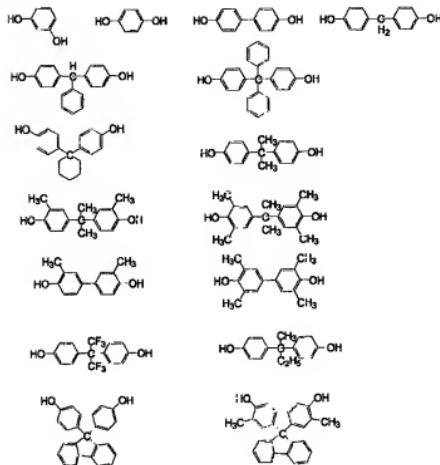
【0024】芳香族ジハロゲン化合物の例としては下記の化合物を挙げることができる。

【化5】



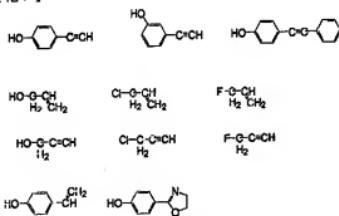
【0025】ビスフェノール化合物の例としては下記の化合物を挙げることができる。

【化6】

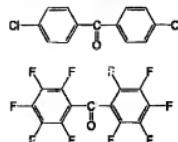


【0026】ポリマーに熱架橋性基を導入するための化合物としては下記に示すような化合物を挙げることができる。

【化7】



【0027】これらの化合物は、最初から原料として系に加えていてもよいし、縮合反応がある程度進んだ段階



【0030】ポリマーにラジカルと反応する基を導入するためのモノマーは下記のような化合物を挙げることが

で加えてもよい。

【0028】一般式3で表される熱架橋性基は、下記のようにフェノール性水酸基末端のポリマーにホルムアルデヒド及びアミンを反応させることで得ることができます。

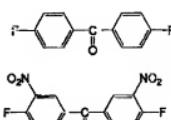
【化8】



(式中、R～Rは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、炭素数6～20の芳香族基を表す)

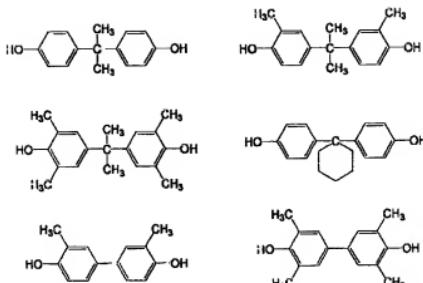
【0029】ポリマーにラジカル発生基を導入するためのモノマーとしては下記のような化合物を挙げることができる。

【化9】



できる。

【化10】

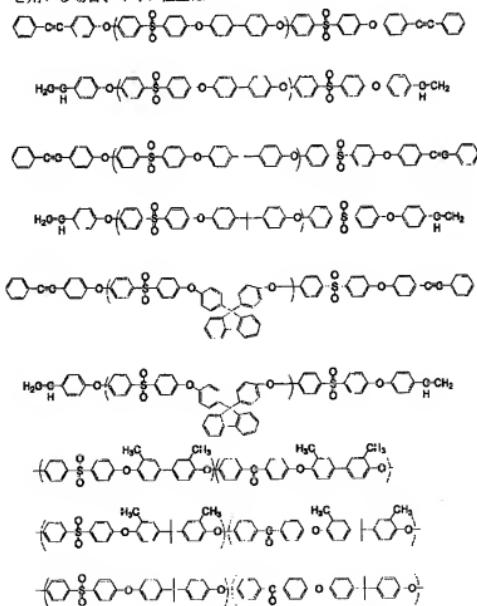


【0031】ラジカル発生基とラジカル反応性基は、同一のポリマーにあっても、別々のポリマーにあってもよい。それぞれの基を有する二種以上のポリマーを混合してもよいし、二つの基を有するポリマーを用いてもよい。二種以上のポリマーを用いる場合、イオン性基はい

ずれのポリマーにあってもよい。

【0032】架橋性ポリマーの例を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

【化11】



【0033】本発明の架橋高分子固体電解質は、上記の架橋性ポリマーを成形したものを架橋処理した後、ポリマーにイオン性基を導入して得られる。架橋性ポリマーの成形は、溶融、混練、キャスト、紡糸、延伸など公知の任意の方法で行なうことができる。成形体としては膜

が好ましい。膜への成形は、キャスト、溶融成形など任意の方法で行なうことができるが、溶媒からのキャストで作製する方が好ましい。溶媒には、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミドなど非プロトン性極性溶

媒を用いることができる。溶液の濃度は1～50 wt%であることが好ましい。溶液をガラス板上に流し、溶液を乾燥することで膜を得ることができる。膜の厚みは、1～500 μmが好ましく、5～1000 μmがより好ましい。必要に応じて、シリカなどの無機化合物や、他のポリマーなどを混合してもよい。イオン性基が塩になっている場合には、膜に成形した後、酸で処理することで酸型に変換することができる。その場合、架橋反応が終了した後で酸変換することが好ましい。膜を熱処理する場合には、収縮などを防ぐため、適当な治具に固定して加熱することが好ましい。架橋をする際、本発明の高分子電解質そのものからなる成形体から架橋構造とすることもできるが、他の非架橋性ポリマーとの組成物成形体としてから架橋することもできる。その際、非架橋性ポリマーはイオン性基を分子鎖中に含有するものでもイオン性基を含有しないものでもよい。非架橋性ポリマーの基本構造としては、例えばポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート等のポリエステル類、ナイロン6、ナイロン6、6、ナイロン6、10、ナイロン1-2等のポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エチル類、ポリメチアルクリレート、ポリアクリル酸エチル類等のアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ジエン系ポリマーを含む各種ポリオレイン、ポリウレタン系樹脂、酢酸セルロース、エチセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリベニズミダゾール、ポリアミドイミド等の芳香族系ポリマーなど、特に制限はない。

[0034] イオン性基はスルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基などのイオンに解離することのできる基を表す。より好ましくはスルホン酸基又はホスホン酸基である。スルホン酸基はイオン伝導性が高く、ホスホン酸基は高温でもイオン伝導性を示すため、それぞれ好ましい。ポリマー中のイオン性基の量は、0.1～5.0 mmol/g であることが好ましく、1.0～3.0 mmol/g であることがより好ましい。

[0035] ポリマーへのイオン性基の導入処理の例として、無水硫酸、無水硫酸の錯体、発煙硫酸、濃硫酸、クロロスルホン酸などのスルホン化剤でポリマー成形体を処理することが挙げられる。ポリマーをスルホン化剤に対して不活性な溶媒に溶解した状態でスルホン化剤を反応させる方法や、ポリマーを適当な溶媒で膨潤させた状態でスルホン化剤を反応させる方法、ポリマーを直接スルホン化剤と反応させる方法、などの方法によってス

ルホン化反応を行なうことができる。スルホン化剤はそのまま用いてもよいし、適当な溶媒に溶解、分散した状態で用いることもできる。反応は気相や液相で行なうことができる。反応温度は-100～100°Cの間で適当な条件を用いることができる。また、本発明の架橋性基を含む成形体において、ポリマーを構成するユニットとして、スルホン化反応を受けやすいユニットとスルホン化反応を受けにくいユニットの比率を調整したりして、反応温度、反応時間などのスルホン化条件を変えることによりポリマー中に導入するスルホン酸基量をコントロールすることができる。

[0036] 本発明の高分子固体電解質膜は、水電解や燃料電池のプロトン交換膜として使用することができる。また、電極に触媒を接合する際のバインダーとして、本発明の高分子固体電解質を用いることができる。

[0037]

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるこではない。各種測定は以下のようにして行なった。

[0038] (膜の厚み測定) 膜の厚みは膜厚計(P.E AKOCK DIGITAL GAUGE D-10/OZAKI MFG. CO., LTD)を用いて測定した。サンプル中のランダムな3点の厚みを測定し、それらを平均したものを膜の厚みとした。

[0039] (イオン伝導性測定) 自作測定用プローブ(ポリテトラフロエチレン製)上で短冊状膜試料の表面に白金線(直径: 0.2 mm)を押しあて、80°C 9.5%RH の恒温・恒湿オーブン((株)ナガノ科学機械製作所、LH-20-01)中に試料を保持し、白金線間の10 kHzにおける交流インピーダンスをSOLA RTRON社12500 FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離と抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。導電率 [S/cm] = 1/膜幅 [cm] × 膜厚 [cm] × 抵抗極間勾配 [Ω/cm]

[0040] (ポリマー対数粘度) ポリマー濃度0.25 g/dlのN-メチル-2-ピロリドン溶液について、オストワルド粘度計を用いて30°Cで測定した。

[0041] (耐水性試験) ポリマー電解質膜50 mgを5 mlのイオン交換水と共にガラスアンプル中に封入した。アンプルは105°Cで3日間加熱した。冷却後アンプルを開封し、1 G 2 のガラスフィルターで固形物を汎取した。フィルターは80°Cで一晩減圧乾燥し、汎過前後の重量から、固形分の重量を求め、重量減少率を求めた。

重量減少率 [%] = 残留物重量 [mg] / 50 × 100

[0042] (イオン性基の定量) ポリマー電解質膜1.00 mgを0.1 N 的 NaOH 水溶液50 mlに浸漬

し、25°Cで一晩搅拌した。その後、0.05NのHCl水溶液で中和滴定した。中和滴定には、平沼産業株式会社製電位差滴定装置COMTITE-9800を用いた。イオン性基量は下記式で求められる。

$$\text{イオン性基含有量 [meq/g]} = (10 - \text{滴定量 [mL]}) / 2$$

【0043】(実施例1) 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン2.872g(10.0mmol)、ビフェノール3.329g(9.5mmol)、炭酸カリウム1.589g(11.5mmol)、N-メチル-2-ピロリドン17mL、トルエン3mLを窒素導入管、搅拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた100mL枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で搅拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を140°Cで行なった後、トルエンを全て留去した。その後200°Cに昇温し、15時間加熱した。反応溶液を140°Cまで冷却してから、4-ヒドロキシスチレン0.606g(0.5mmol)を含むN-メチル-2-ピロリドン3mLとトルエン3mLを加え、さらに2時間搅拌した。その後、室温まで冷却した溶液を500mLの純水に注ぎポリマーを再沈させた。沪過したポリマーは50°Cで減圧乾燥した。その後、ポリマーをN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、アセトン中で再沈して精製した。ポリマーの対数粘度は0.58dL/gだった。得られたポリマー0.4gを1.6gのジメチルアセトアミドに溶解した溶液を0.02cmの厚みでガラス板上にキャストし、70°Cで3日間減圧乾燥した。ガラス板から膜を剥離した後、金属製の枠に固定し、窒素雰囲気下200°Cで1時間処理した。得られた膜を50°Cの濃硫酸に5時間浸漬した後、酸が検出できなくなるまで水で洗浄した。洗浄した膜は風乾したところ、厚み0.0036cmの透明な膜が得られた。膜のイオン性基濃度は3.4meq/gだった。耐水性試験での重量減少率は0%、イオン伝導性は0.44S/cmであり、良好な耐久性とイオン伝導性を示した。

【0045】(比較例1) 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン3.3'ジスルホン酸ソーダ3.046g(6.2mmol)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン1.091g(3.8mmol)、ビフェノール1.862g(10.0mmol)、炭酸カリウム1.589g(11.5mmol)、N-メチル-2-ピロリドン17mL、トルエン3mLを窒素導入管、搅拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた100mL枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で搅拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を140°Cで行なった後、トルエンを全て留去した。その後200°Cに昇温し、15時間加熱した。室温まで冷却した溶液を500mLの純水に注ぎポリマーを再沈させた。沪過したポリマーは50°Cで減圧乾燥した。ポリマーの対数粘度は0.78dL/gだった。得られたポリマー0.4gを1.6gのジメチルアセトアミドに溶解した溶液を0.02cmの厚みでガラス板上にキャストし、70°Cで3日間減圧乾燥した。その後、膜を80°Cの1mol/L硫酸で1時間処理してスルホン基酸を型に変換し、さらに酸が検出できなくなるまで水で洗浄した。洗浄した膜は風乾したところ、厚み0.0039cmの透明な膜が得られた。膜のイオン性基濃度は3.1meq/gだった。耐水性試験での重量減少率は0%、イオン伝導性は0.43S/cmであり、良好な耐久性とイオン伝導性を示した。

【0044】(実施例2) 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン1.198g(4.2mmol)、4, 4'-ジフルオロベンゾフエノン1.272g(5.8mmol)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン2.563g(10.0mmol)、炭酸カリウム1.589g(11.5mmol)、N-メチル-2-ピロリドン20mL、トルエン3mLを窒素導入管、搅拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた100mL枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で搅拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を140°Cで行なった後、トルエンを全て留去した。その後200°Cに昇温し、15時間加熱した。その後、室温まで冷却した溶液を500mLの純水に注ぎポリマーを再沈させた。沪過したポリマーは50°Cで減圧乾燥した。その後、ポリマーをN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、アセトン中で再沈して精製した。ポリマーの対数粘度は0.58dL/gだった。得られたポリマー0.4gを1.6gのジメチルアセトアミドに溶解した溶液を0.02cmの厚みでガラス板上にキャストし、70°Cで3日間減圧乾燥した。得られた膜を50°Cの濃硫酸に5時間浸漬した後、酸が検出できなくなるまで水で洗浄した。洗浄した膜は風乾したところ、厚み0.0039cmの透明な膜が得られた。膜のイオン性基濃度は3.1meq/gだった。耐水性試験での重量減少率は0%、イオン伝導性は0.43S/cmであり、良好な耐久性とイオン伝導性を示した。

【0046】(比較例2) 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'ジスルホン酸ソーダ1.081g(2.2mmol)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン2.240g(7.8mmol)、ビフェノール1.862g(10.0mmol)、炭酸カリウム1.589g(11.5mmol)、N-メチル-2-ピロリドン17mL、トルエン3mLを窒素導入管、搅拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた100mL枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で搅拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を140°Cで行なった後、トルエンを全て留去した。その後200°Cに昇温し、15時間加熱した。室温まで冷却した溶液を500mLの純水に注ぎポリマーを再沈させた。沪過したポリマーは50°Cで減圧乾燥した。得られたポリマー0.4gを1.6gのジメチルアセトアミドに溶解した溶液を0.02cmの厚みでガラス板上にキャストし、70°Cで3日間減圧乾燥した。その後、膜を80°Cの1mol/L硫酸で1時間処理してスルホン基酸を型に変換し、さらに酸が検出できなくなるまで水で洗浄した。洗浄した膜は風乾したところ、厚み0.0033cmの透明な膜が得られた。膜のイオン性基濃度は2.2meq/gだった。耐水性試験では膜が溶解してしまい回収できなかった。イオン伝導性は0.29S/cmだった。

【0046】(比較例2) 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'ジスルホン酸ソーダ1.081g(2.2mmol)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン2.240g(7.8mmol)、ビフェノール1.862g(10.0mmol)、炭酸カリウム1.589g(11.5mmol)、N-メチル-2-ピロリドン17mL、トルエン3mLを窒素導入管、搅拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた100mL枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で搅拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を140°Cで行なった後、トルエンを全て留去した。その後200°Cに昇温し、15時間加熱した。室温まで冷却した溶液を500mLの純水に注ぎポリマーを再沈させた。沪過したポリマーは50°Cで減圧乾燥した。得られたポリマー0.4gを1.6gのジメチルアセトアミドに溶解した溶液を0.02cmの厚みでガラス板上にキャストし、70°Cで3日間減圧乾燥した。その後、膜を80°Cの1mol/L硫酸で1時間処理してスルホン基酸を型に変換し、さらに酸が検出できなくなるまで水で洗浄した。洗浄した膜は風乾したところ、厚み0.0033cmの透明な膜が得られた。膜のイオン性基濃度は2.2meq/gだった。耐水性試験では膜が溶解してしまい回収できなかった。イオン伝導性は0.29S/cmだった。

まで冷却した溶液を500mLの純水に注ぎポリマーを再沈させた。渾過したポリマーは50°Cで減圧乾燥した。ポリマーの対数粘度は0.82dL/gだった。得られたポリマー0.4gを1.6gのジメチルアセトアミドに溶解した溶液を、0.02cmの厚みでガラス板上にキャストし、70°Cで3日間減圧乾燥した。その後、膜を80°Cの1mol/L硫酸で1時間処理してスルホン酸基を酸型に変換し、さらに酸が検出できなくな

るまで水で洗浄した。洗浄した膜は風乾したところ、厚み0.0035cmの透明な膜が得られた。膜のイオン性基濃度は0.6meq/gだった。耐水性試験での重量減少率は0%だった。イオン伝導性は0.06S/cmと低かった。

【0047】

【発明の効果】本発明により、耐久性とイオン伝導性に優れる高分子固体電解質膜を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.7
C08L 87:00

識別記号

F I
C08L 87:00

(参考)

(72)発明者 永原 重徳
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72)発明者 濱本 史朗
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 中尾 淳子
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
F ターム(参考) 4P073 AA11 BA27 BA32 BB01 EA01
EA31 EA32
5G301 CA30 CD01 CE01
5H026 AA06 BB00 BB10 CX05 EE18